

10/531171

R PCT/PTO 11 APR 2005

PCT/JP03/13373

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

201003	
RECEIVED	
04 DEC 2003	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 0 月 2 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 0 5 7 4 2  
Application Number:  
[ST.10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 0 5 7 4 2 ]

出      願      人                      イハラケミカル工業株式会社  
Applicant(s):

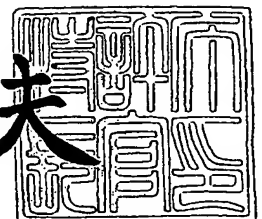
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 IC0218

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C07C253/00

【発明の名称】 芳香族ニトリルの製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県庵原郡富士川町中之郷 2 2 5 6 番地 イハラケミ  
カル工業株式会社 研究所内

【氏名】 川添 健太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000102049

【住所又は居所】 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号

【氏名又は名称】 イハラケミカル工業株式会社

【代表者】 望月 信彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066006

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

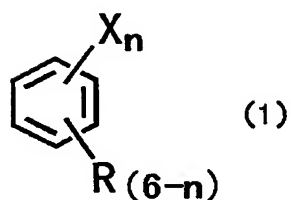
【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族ニトリルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1)

【化 1】



(式中、Xはヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又はホルミル基を示し、 $n$ は1～6の整数を示し、 $n$ が2以上の時Xは同一でも異なっても良く、Rは、 $(6-n)$ が2以上の時は同一または相異なってもよく、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、ハロアルキル基、カルボキシル基又はその金属塩、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルカルボニルアミノ基、シアノ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、又は置換基を有しても良いフェニル基を示す。

)

で表されるベンジルアルコール化合物、ベンジルエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物のうちいずれか一種あるいはこれらの混合物と、一般式 (2)

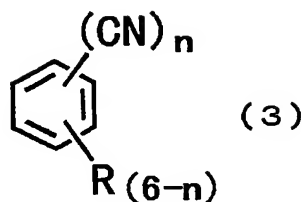
【化 2】

$MBrO_m$  (2)

(式中、Mは水素原子又は金属原子を示し、 $m$ は1～3の整数を示す。)

で表される臭素酸化物とを、酸触媒及び、アンモニア又はアンモニウム塩存在下で反応させる事の特徴とする、一般式 (3)

【化3】



(式中、R、nは前記と同じ意味を示す。)

で表される芳香族ニトリル化合物の製造方法。

【請求項2】一般式(1)で表される原料化合物が、Rが全て水素原子であるか又はRのうち少なくとも一つが電子吸引性基あるいはアルキル基であるものである、請求項1記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

【請求項3】一般式(1)で表される原料化合物が、Rが全て水素原子であるか又はRのうち少なくとも一つが、クロロ基、ニトロ基、フルオロ基、メチル基のいずれかであるものである、請求項1記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はベンジルアルコール化合物、ベンジルエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物のうちいずれか一種あるいはこれらの混合物を、アンモニア又はアンモニウム塩の存在下、酸化することにより、対応する芳香族ニトリル化合物を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ベンジルアルコール化合物、ベンジルエーテル化合物又はベンズアルデヒド誘導体を原料として用いて、対応する芳香族ニトリル化合物を製造する方法として、いくつかの方法が知られていた。

【0003】

例えば、芳香族アルデヒドをヒドロキシアミン塩との反応によりオキシムとした後に、脱水により対応する芳香族ニトリル化合物に導く方法は以前から公知で

ある（例えば非特許文献1参照。）。しかし、オキシム化、次いで脱水と二段階の工程となる上、通常1当量以上の脱水剤が必要である。また、この方法にヒドロキシアミンの硫酸塩を用いた場合には、生成した芳香族ニトリル化合物と無機硫酸塩との分離が困難となる場合もある。

#### 【0004】

また、銅と固体酸からなる触媒の存在下、芳香族アルデヒドとアンモニアガスを気相中で反応させ芳香族ニトリル化合物とする方法が知られている（特許文献1参照。）記載されている。しかし、この方法では触媒調製を500℃の高温下で行わなければならない上、2.7～10.3当量と云う過剰なアンモニアを必要とする点で工業的には不利である。また、280～330℃の高温下で気相反応を行うために特殊な専用の設備を必要とし、さらには原料のアルデヒド化合物が熱的に不安定、或いは高い沸点を有する様な場合には適用できないと云う欠点も有する。

#### 【0005】

また、塩化アルミニウム存在下、アジ化ナトリウムを用いた芳香族アルデヒドのニトリル化も知られている（非特許文献2参照。）しかし、毒性の強いアジ化ナトリウムを6当量、さらに塩化アルミニウムを2当量用いることは作業の安全面から見て、工業的实施において好ましくない。

#### 【0006】

また、ニッケル触媒存在下、芳香族アルデヒド又はベンジルアルコールのいずれか一種と、アンモニア水およびペルオキソ二硫酸カリウムを用いる方法も知られている（非特許文献3参照。）。しかし、この方法では10当量と云う大過剰のアンモニアを必要とし、さらに、副生成物として、用いた原料に対応する安息香酸化合物が10～20%も生成するという問題点がある。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開2000-239247号公報

##### 【非特許文献1】

「シンセティック コミュニケーションズ (Synthetic Communi

cations)、(米国)、マーセル デッカー インク (MARCEL DEKKER, INC.)、1983年、第13巻-第12号、p. 999-1006

【非特許文献2】

「シンセシス (Synthesis)」、(米国)、ゲオルグ チーメ フェルラク シュツツガルト (Georg Thieme Verlag Stuttgart)、1992年、第7巻、p. 641~642

【非特許文献3】

「ケミストリーレターズ (Chemistry Letters)」、1990年、第4巻、p. 571~574

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来の技術の持つ欠点を解決した、特殊な反応装置や反応剤を必要としない、穏やかな条件下での、新しいベンジルアルコール化合物、ベンジルエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物のうちいずれか一種あるいはこれらの混合物を原料として用い、簡便に、対応する芳香族ニトリル化合物を製造する方法が望まれていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記のような状況に鑑み、本発明者がベンジルアルコール化合物、ベンジルエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物のうちいずれか一種、あるいはこれらの混合物から、対応する芳香族ニトリル化合物を製造する方法について鋭意研究を重ねた結果、意外にも、酸触媒存在下、窒素源としてアンモニア又はアンモニウム塩を用いて、化学量論量の臭素酸化物と反応させることにより、上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

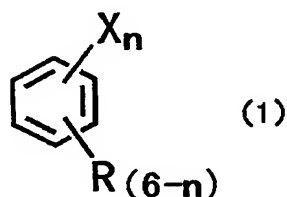
【0011】

本発明は、下記〔1〕乃至〔12〕項に記載の発明を提供する事により前記課題を解決したものである。

〔1〕一般式(1)

【0012】

【化4】



【0013】

(式中、Xはヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又はホルミル基を示し、nは1～6の整数を示し、nが2以上の時Xは同一でも異なっても良く、Rは、(6-n)が2以上の時は同一または相異なってもよく、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、ハロアルキル基、カルボキシル基又はその金属塩、アルコシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルカルボニルアミノ基、シアノ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、又は置換基を有しても良いフェニル基を示す。)

【0014】

で表されるベンジルアルコール化合物、ベンジルエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物のうちいずれか一種あるいはこれらの混合物(以下、一般式(1)で表される化合物は単一化合物か混合物であるかを問わず、その総称として単に「本願原料化合物」と記載することがある。)と、一般式(2)

【0015】

【化5】

$MBrO_m$  (2)

【0016】

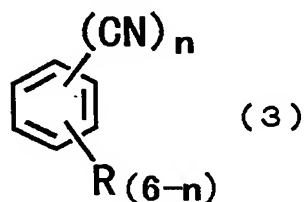
(式中、Mは水素原子又は金属原子を示し、mは1～3の整数を示す。)

## 【0017】

で表される臭素酸化物とを、酸触媒及び、アンモニア又はアンモニウム塩存在下で反応させる事の特徴とする、一般式(3)

## 【0018】

【化6】



## 【0019】

(式中、R、nは前記と同じ意味を示す。)

## 【0020】

で表される芳香族ニトリル化合物の製造方法。

## 【0021】

〔2〕一般式(1)で表される原料化合物が、Rが全て水素原子であるか又はRのうち少なくとも一つが電子吸引性基もしくはアルキル基であるものである、〔1〕項記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

## 【0022】

〔3〕一般式(1)で表される原料化合物が、Rが全て水素原子であるか又はRのうち少なくとも一つが、ニトロ基、クロロ基、フルオロ基、メチル基のいずれかであるものである、〔1〕項記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

## 【0023】

〔4〕一般式(2)で表される臭素酸化物が、臭素酸、臭素酸塩もしくは亜臭素酸塩である、〔1〕乃至〔3〕の何れか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

## 【0024】

〔5〕一般式(2)で表される臭素酸化物が、臭素酸塩である〔1〕乃至〔3〕の何れか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

## 【0025】



〔6〕酸触媒が、有機カルボン酸である、〔1〕乃至〔3〕の何れか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

【0026】

〔7〕酸触媒が酢酸である、〔1〕乃至〔3〕の何れか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

【0027】

〔8〕一般式（2）で表される臭素酸化物が、臭素酸塩もしくは亜臭素酸塩であり、酸触媒が、有機カルボン酸である、〔1〕乃至〔3〕の何れか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

【0028】

〔9〕一般式（2）で表される臭素酸化物が、臭素酸塩であり、酸触媒が、有機カルボン酸である、〔1〕乃至〔3〕の何れか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

【0029】

〔10〕一般式（2）で表される臭素酸化物が、臭素酸塩もしくは亜臭素酸塩であり、酸触媒が、酢酸である、〔1〕乃至〔3〕の何れか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

【0030】

〔11〕一般式（2）で表される臭素酸化物が、臭素酸塩であり、酸触媒が、酢酸である、〔1〕乃至〔3〕の何れか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

【0031】

〔12〕アンモニア又はアンモニウム塩を、一般式（1）で表されるベンジルアルコール化合物、ベンジルエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物のうちいずれか一種あるいはこれらの混合物に対して、当量以上使用するものである、〔1〕乃至〔3〕の何れか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

【0032】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0033】

本発明方法は、一般式(1)で表される原料化合物の少なくとも1種と、一般式(2)で表される臭素酸化物とを、窒素源としてアンモニア又はアンモニウム塩を用いて、酸触媒存在下で反応させる事の特徴とする、一般式(3)で表される芳香族ニトリル化合物の製造方法である。

#### 【0034】

まず、本発明方法の原料として用いる、一般式(1)で表される原料化合物について説明する。

#### 【0035】

一般式(1)中のXは、ヒドロキシメチル基；メトキシメチル基、エトキシメチル基等の、炭素数1乃至6（以下、炭素数については、例えば炭素数が1乃至6である場合には、これを「C1～C6」の様に略記する。）の直鎖又は分岐C1～C6アルコキシメチル基；又はホルミル基を示す。

#### 【0036】

また、一般式(1)中のRは、 $(6-n)$ が2以上の時は同一または相異なっているてもよく、それぞれ独立して、水素原子；例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の、直鎖又は分岐C1～C6アルキル基；ヒドロキシル基；例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基等の、直鎖又は分岐C1～C6アルコキシ基；例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等の、直鎖又は分岐ヒドロキシ-C1～C6アルキル基；例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基等の、直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)-(C1～C6アルキル)基；例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等の、アルキル基にフルオロ、クロロ、ブロモ又はヨード等のハロゲンが1以上置換した、直鎖又は分岐C1～C6ハロアルキル基；カルボキシル基又はその金属塩（例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属による塩；バリウム、カルシウム等のアルカリ土類金属による塩等を包含する。）；例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の、直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)カルボニル基；例えば、ブロモ、クロロ、フルオロ、ヨード等の、ハロゲン原子；

ニトロ基；アミノ基；例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の、直鎖又は分岐モノ又はジ（C1～C6アルキル）アミノ基；例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基等の、直鎖又は分岐（C1～C6アルキル）カルボニルアミノ基；シアノ基；ホルミル基；例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等の、直鎖又は分岐（C1～C6アルキル）カルボニル基；フェニル基〔該フェニル基は、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、2-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の、直鎖又は分岐C1～C6アルキル基；ヒドロキシ基；例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等の、直鎖又は分岐C1～C6アルコキシ基；例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等の、直鎖又は分岐C1～C6ヒドロキシアルキル基；例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基等の、直鎖又は分岐（C1～C6アルコキシ）-（C1～C6アルキル）基；例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等の、直鎖又は分岐C1～C6ハロアルキル基；カルボキシ基又はその金属塩（例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属による塩；バリウム、カルシウム等のアルカリ土類金属による塩等を包含する。）；例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の、直鎖又は分岐（C1～C6アルコキシ）カルボニル基；例えば、ブロモ、クロロ、フルオロ、ヨード等のハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の、直鎖又は分岐のモノ又はジ（C1～C6アルキル）アミノ基；例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基等の、直鎖又は分岐C1～C6アルキルカルボニルアミノ基；シアノ基；ホルミル基；例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等の、直鎖又は分岐（C1～C6アルキル）カルボニル基等の置換基を有していても良い。〕を示す。

### 【0037】

一般式（1）中のnは1乃至6の整数を示す。本発明方法には、原料の入手性や反応性の点からは、nは1乃至3のものの使用が好ましい。

## 【0038】

当反応に使用できる一般式(1)で表されるベンジルアルコール化合物、ベンジルエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物(本願原料化合物)としては、具体的には例えば、ベンジルアルコール、*o*-ヒドロキシメチルトルエン、*m*-ヒドロキシメチルトルエン、*p*-ヒドロキシメチルトルエン、*o*-ヒドロキシメチルフェノール、*m*-ヒドロキシメチルフェノール、*p*-ヒドロキシメチルフェノール、*o*-メトキシベンジルアルコール、*m*-メトキシベンジルアルコール、*p*-メトキシベンジルアルコール、*o*-キシリレングリコール、*m*-キシリレングリコール、*p*-キシリレングリコール、*o*-フルオロメチルベンジルアルコール、*m*-フルオロメチルベンジルアルコール、*p*-フルオロメチルベンジルアルコール、*o*-ヒドロキシメチル安息香酸、*m*-ヒドロキシメチル安息香酸、*p*-ヒドロキシメチル安息香酸、*o*-ヒドロキシメチル安息香酸メチル、*m*-ヒドロキシメチル安息香酸メチル、*p*-ヒドロキシメチル安息香酸メチル、*o*-クロロベンジルアルコール、*m*-クロロベンジルアルコール、*p*-クロロベンジルアルコール、*o*-ニトロベンジルアルコール、*m*-ニトロベンジルアルコール、*p*-ニトロベンジルアルコール、*o*-ヒドロキシメチルアニリン、*m*-ヒドロキシメチルアニリン、*p*-ヒドロキシメチルアニリン、*N*-メチル-*o*-ヒドロキシメチルアニリン、*N*-メチル-*m*-ヒドロキシメチルアニリン、*N*-メチル-*p*-ヒドロキシメチルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-*o*-ヒドロキシメチルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-*m*-ヒドロキシメチルアニリン、*N*, *N*-ジメチル-*p*-ヒドロキシメチルアニリン、*o*-ヒドロキシメチルアセトアニリド、*m*-ヒドロキシメチルアセトアニリド、*p*-ヒドロキシメチルアセトアニリド、*o*-シアノベンジルアルコール、*m*-シアノベンジルアルコール、*p*-シアノベンジルアルコール、*o*-ヒドロキシメチルベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシメチルベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシメチルベンズアルデヒド、*o*-ヒドロキシメチルアセトフェノン、*m*-ヒドロキシメチルアセトフェノン、*p*-ヒドロキシメチルアセトフェノン、2-ヒドロキシメチルビフェニル、3-ヒドロキシメチルビフェニル、4-ヒドロキシメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシメチルビフェニル、*o*-ヒドロキシメチルベンジルアミン、*m*-ヒドロキシメチルベン

ンジルアミン、p-ヒドロキシメチルベンジルアミン等に代表される、置換基として、例えば直鎖又は分岐C1～C6アルキル基；ヒドロキシル基；直鎖又は分岐C1～C6アルコキシ基；直鎖又は分岐ヒドロキシ-C1～C6アルキル基；直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)-(C1～C6アルキル)基；直鎖又は分岐C1～C6ハロアルキル基；カルボキシル基又はその金属塩；直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)カルボニル基；ハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；直鎖又は分岐モノ又はジ(C1～C6アルキル)アミノ基；直鎖又は分岐(C1～C6アルキル)カルボニルアミノ基；シアノ基；ホルミル基；直鎖又は分岐(C1～C6アルキル)カルボニル基；フェニル基〔該フェニル基は、直鎖又は分岐C1～C6アルキル基；ヒドロキシル基；直鎖又は分岐C1～C6アルコキシ基；直鎖又は分岐C1～C6ヒドロキシアルキル基；直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)-(C1～C6アルキル)基；直鎖又は分岐C1～C6ハロアルキル基；カルボキシル基又はその金属塩；直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)カルボニル基；ハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；例えば、直鎖又は分岐のモノ又はジ(C1～C6アルキル)アミノ基；直鎖又は分岐C1～C6アルキルカルボニルアミノ基；シアノ基；ホルミル基；直鎖又は分岐(C1～C6アルキル)カルボニル基等の置換基を有していても良い。〕等の基を有しても良いベンジルアルコール化合物；メトキシメチルベンゼン、o-メトキシメチルトルエン、m-メトキシメチルトルエン、p-メトキシメチルトルエン、o-メトキシメチルフェノール、m-メトキシメチルフェノール、p-メトキシメチルフェノール、o-メトキシメトキシメチルベンゼン、m-メトキシメトキシメチルベンゼン、p-メトキシメトキシメチルベンゼン、o-キシリレングリコールジメチルエーテル、m-キシリレングリコールジメチルエーテル、p-キシリレングリコールジメチルエーテル、o-メトキシメチルフルオロメチルベンゼン、m-メトキシメチルフルオロメチルベンゼン、p-メトキシメチルフルオロメチルベンゼン、o-メトキシメチル安息香酸、m-メトキシメチル安息香酸、p-メトキシメチル安息香酸、o-メトキシメチル安息香酸メチル、m-メトキシメチル安息香酸メチル、p-メトキシメチル安息香酸メチル、o-クロロベンジルメチルエーテル、m-クロロベンジルメチルエーテル、p-クロロベンジルメチル

エーテル、*o*-ニトロベンジルメチルエーテル、*m*-ニトロベンジルメチルエーテル、*p*-ニトロベンジルメチルエーテル、*o*-メトキシメチルアニリン、*m*-メトキシメチルアニリン、*p*-メトキシメチルアニリン、*N*-メチル-*o*-メトキシメチルアニリン、*N*-メチル-*m*-メトキシメチルアニリン、*N*-メチル-*p*-メトキシメチルアニリン、*o*-メトキシメチルアセトアニリド、*m*-メトキシメチルアセトアニリド、*p*-メトキシメチルアセトアニリド、*o*-シアノベンジルメチルエーテル、*m*-シアノベンジルメチルエーテル、*p*-シアノベンジルメチルエーテル、*o*-メトキシメチルアセトフェノン、*m*-メトキシメチルアセトフェノン、*p*-メトキシメチルアセトフェノン、2-メトキシメチルビフェニル、3-メトキシメチルビフェニル、4-メトキシメチルビフェニル、4, 4'-ジメトキシメチルビフェニル、*o*-メトキシメチル-ベンジルアミン、*m*-メトキシメチル-ベンジルアミン、*p*-メトキシメチル-ベンジルアミン等に代表される、置換基として、例えば、直鎖又は分岐C1~C6アルキル基；ヒドロキシル基；直鎖又は分岐C1~C6アルコキシ基；直鎖又は分岐ヒドロキシーC1~C6アルキル基；直鎖又は分岐(C1~C6アルコキシ)-(C1~C6アルキル)基；直鎖又は分岐C1~C6ハロアルキル基；カルボキシル基又はその金属塩；直鎖又は分岐(C1~C6アルコキシ)カルボニル基；ハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；直鎖又は分岐モノ又はジ(C1~C6アルキル)アミノ基；直鎖又は分岐(C1~C6アルキル)カルボニルアミノ基；シアノ基；ホルミル基；直鎖又は分岐(C1~C6アルキル)カルボニル基；フェニル基〔該フェニル基は、直鎖又は分岐C1~C6アルキル基；ヒドロキシル基；直鎖又は分岐C1~C6アルコキシ基；直鎖又は分岐C1~C6ヒドロキシアルキル基；直鎖又は分岐(C1~C6アルコキシ)-(C1~C6アルキル)基；直鎖又は分岐C1~C6ハロアルキル基；カルボキシル基又はその金属塩；直鎖又は分岐(C1~C6アルコキシ)カルボニル基；ハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；例えば、直鎖又は分岐のモノ又はジ(C1~C6アルキル)アミノ基；直鎖又は分岐C1~C6アルキルカルボニルアミノ基；シアノ基；ホルミル基；直鎖又は分岐(C1~C6アルキル)カルボニル基等の置換基を有していても良い。〕等の基を有しても良いベンジルエーテル化合物；ベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズア

ルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*o*-ホルミルフェノール、*m*-ホルミルフェノール、*p*-ホルミルフェノール、*o*-メトキシベンズアルデヒド、*m*-メトキシベンズアルデヒド、*p*-メトキシベンズアルデヒド、*o*-アミノメチルベンズアルデヒド、*m*-アミノメチルベンズアルデヒド、*p*-アミノメチルベンズアルデヒド、*o*-フルオロメチルベンズアルデヒド、*m*-フルオロメチルベンズアルデヒド、*p*-フルオロメチルベンズアルデヒド、*o*-ホルミル安息香酸、*m*-ホルミル安息香酸、*p*-ホルミル安息香酸、*o*-ホルミル安息香酸メチル、*m*-ホルミル安息香酸メチル、*p*-ホルミル安息香酸メチル、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-ホルミルアニリン、*m*-ホルミルアニリン、*p*-ホルミルアニリン、*N*-メチル-*o*-ホルミルアニリン、*N*-メチル-*m*-ホルミルアニリン、*N*-メチル-*p*-ホルミルアニリン、*o*-ホルミルアセトアニリド、*m*-ホルミルアセトアニリド、*p*-ホルミルアセトアニリド、*o*-シアノベンズアルデヒド、*m*-シアノベンズアルデヒド、*p*-シアノベンズアルデヒド、*o*-フタルアルデヒド、*m*-フタルアルデヒド、*p*-フタルアルデヒド、*o*-ホルミルアセトフェノン、*m*-ホルミルアセトフェノン、*p*-ホルミルアセトフェノン、2-ホルミルビフェニル、3-ホルミルビフェニル、4-ホルミルビフェニル、4, 4'-ジホルミルビフェニル等に代表される、置換基として、例えば、直鎖又は分岐C1~C6アルキル基；ヒドロキシル基；直鎖又は分岐C1~C6アルコキシ基；直鎖又は分岐ヒドロキシ-C1~C6アルキル基；直鎖又は分岐(C1~C6アルコキシ)-(C1~C6アルキル)基；直鎖又は分岐C1~C6ハロアルキル基；カルボキシル基又はその金属塩；直鎖又は分岐(C1~C6アルコキシ)カルボニル基；ハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；直鎖又は分岐モノ又はジ(C1~C6アルキル)アミノ基；直鎖又は分岐(C1~C6アルキル)カルボニルアミノ基；シアノ基；ホルミル基；直鎖又は分岐(C1~C6アルキル)カルボニル基；フェニル基〔該フェニル基は、直鎖又は分岐C1~C6アルキル基；ヒドロキシル基；直鎖又は分岐C1~C6アルコキシ基；直鎖又は分岐C1~C6ヒドロキシアルキル基；直鎖又は分岐(C

1～C6アルコキシ)－(C1～C6アルキル)基；直鎖又は分岐C1～C6ハロアルキル基；カルボキシル基又はその金属塩；直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)カルボニル基；ハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；例えば、直鎖又は分岐のモノ又はジ(C1～C6アルキル)アミノ基；直鎖又は分岐C1～C6アルキルカルボニルアミノ基；シアノ基；ホルミル基；直鎖又は分岐(C1～C6アルキル)カルボニル基等の置換基を有していても良い。]等の基を有していても良いベンズアルデヒド化合物；o-キシリレングリコールモノメチルエーテル、m-キシリレングリコールモノメチルエーテル、p-キシリレングリコールモノメチルエーテル、o-メトキシメチルベンズアルデヒド、m-メトキシメチルベンズアルデヒド、p-メトキシメチルベンズアルデヒド、o-ヒドロキシメチルベンズアルデヒド、m-ヒドロキシメチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシメチルベンズアルデヒド、o-メトキシメチルベンズアルデヒド、m-メトキシメチルベンズアルデヒド、p-メトキシメチルベンズアルデヒドに代表される、分子内に同一又は異なる種類のXを複数有する一般式(1)で表される化合物(ベンジルアルコール化合物、ベンジルエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物)等を例示できる。

#### 【0039】

一般式(1)で表されるベンジルアルコール化合物、ベンジルエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物(本願原料化合物)は、公知の化合物であるか、あるいは、例えば対応する塩化ベンジル化合物を原料として水中で加水分解する方法か、対応する塩化ベンジル化合物を、適当な有機溶媒中、ナトリウムアルコキシド等の金属アルコキシドと反応させる方法か、または対応する塩化ベンザル化合物を原料として水中で加水分解する方法や加アルコール分解する方法などにより製造することができる化合物である。

#### 【0040】

本発明方法においては、本願原料化合物の調製に当たり、例えば対応するトルエンの塩素化によって一般に塩化ベンジル化合物、塩化ベンザル化合物等の混合物として得られる、対応するクロロトルエン誘導体の混合物を、そのまま加水分解或いは加アルコール分解する方法などによって、対応するベンジルアルコール



化合物、ベンジルエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物の混合物（即ち、複数種の本願原料化合物の混合物）として調製し、これを精製して個々の対応するベンジルアルコール化合物、ベンジルエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物の単品とすることなく、本願原料化合物の混合物のままで、本発明方法の原料として使用することができる。

#### 【0041】

続いて、一般式（2）で表される臭素酸化物について説明する。

#### 【0042】

一般式（2）中のMは水素原子；ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属およびマグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属等の金属原子を示す。

#### 【0043】

また、一般式（2）中のmは1～3の整数を示す。

#### 【0044】

従って、当反応に使用できる一般式（2）で表される臭素酸化物としては、具体的には例えば、一般式（2）中のmが3である、臭素酸；臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム等の臭素酸アルカリ金属塩や、臭素酸カルシウム等の臭素酸アルカリ土類金属塩等の臭素酸金属塩に代表される臭素酸塩；一般式（2）中のmが2である、亜臭素酸；亜臭素酸ナトリウム、亜臭素酸カリウム等の亜臭素酸アルカリ金属塩に代表される亜臭素酸塩；一般式（2）中のmが1である、次亜臭素酸；次亜臭素酸塩等を挙げることができ、これらは水和物を用いることも可能である。入手性や取り扱いの簡便さ、反応性等の観点からは、臭素酸、臭素酸塩、又は亜臭素酸塩の使用が好ましく、臭素酸塩の使用が特に好ましい。

#### 【0045】

これらの、一般式（2）で表される臭素酸化物は、公知化合物である。

#### 【0046】

当反応における、一般式（2）で表される臭素酸化物の使用モル比は、一般式（1）で表される本願原料化合物に対して如何なるモル比でも反応が進行するが、一般式（1）で表される本願原料化合物が、ベンジルアルコール化合物、ベン

ジルーテル化合物のいずれかであるとき、本願原料化合物 1 モルに対して、一般式 (2) で表される臭素酸化物が、一般式 (2) 中の  $m$  が 3 である、臭素酸又は臭素酸塩の場合では、通常 0.66 ~ 1.0 モル、好ましくは 0.7 ~ 0.8 モルの範囲を、一般式 (2) 中の  $m$  が 2 の亜臭素酸又は亜臭素酸塩の場合では、通常 1.0 ~ 1.5 モル、好ましくは 1.1 ~ 1.2 モルの範囲を、一般式 (2) 中の  $m$  が 1 の次亜臭素酸又は次亜臭素酸塩の場合では、通常 2.0 ~ 3.0 モル、好ましくは 2.2 ~ 2.4 モルの範囲を例示できる。本願原料化合物が、ベンズアルデヒド化合物であるときは、本願原料化合物 1 モルに対して、一般式 (2) で表される臭素酸化物が、一般式 (2) 中の  $m$  が 3 である、臭素酸又は臭素酸塩の場合では、通常 0.33 ~ 0.5 モル、好ましくは 0.35 ~ 0.4 モルの範囲を、一般式 (2) 中の  $m$  が 2 である、亜臭素酸又は亜臭素酸塩の場合では、通常 0.5 ~ 0.75 モル、好ましくは 0.55 ~ 0.6 モルの範囲を、一般式 (2) 中の  $m$  が 1 である、次亜臭素酸又は次亜臭素酸塩の場合では、通常 1.0 ~ 1.5 モル、好ましくは 1.1 ~ 1.2 モルの範囲を例示できる。

#### 【0047】

但し、一般式 (1) で表される本願原料化合物が、複数の基-X (ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又はホルミル基) を有しており (即ち、本願原料化合物が、一般式 (1) 中の  $n$  が 2 ~ 6 である化合物や、基-X が置換しているフェニル基を  $R$  として有する化合物である場合、或いはこの両方が同時に成り立つ様な化合物である場合を意味する。)、その全ての基-X をニトリル基に変換したい場合には、上記臭素酸化物の使用モル比に、その置換基の総数を乗じたモル比の臭素酸化物を用いる。

#### 【0048】

また、原料化合物が、前記のように複数の基-X を持つような場合において、一般式 (2) で表される臭素酸化物の使用モル比を制御することにより、複数の基-X の一部のみをニトリル基に変換することもできる。

#### 【0049】

当反応は、アンモニア又はアンモニウム塩を用いて行う。

#### 【0050】

アンモニアを用いる場合、その形態としてはいずれでもかまわないが、入手の容易さから好ましくはアンモニア水、又はアンモニアガスが良く、特に好ましくはアンモニア水が良い。

#### 【0051】

アンモニウム塩としては、例えば、酢酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム、ブタン酸アンモニウム、ペンタン酸アンモニウム、ヘキサン酸アンモニウム、乳酸アンモニウム等に代表される、置換基として例えば、ヒドロキシル基；直鎖又は分岐C1～C6アルコキシ基；直鎖又は分岐ヒドロキシ-C1～C6アルキル基；直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)-(C1～C6アルキル)基；カルボキシル基又はその金属塩；直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)カルボニル基；ハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；直鎖又は分岐モノ又はジ(C1～C6アルキル)アミノ基；直鎖又は分岐(C1～C6アルキル)カルボニルアミノ基；シアノ基；ホルミル基；直鎖又は分岐(C1～C6アルキル)カルボニル基；フェニル基〔該フェニル基は、直鎖又は分岐C1～C6アルキル基；ヒドロキシル基；直鎖又は分岐C1～C6アルコキシ基；直鎖又は分岐C1～C6ヒドロキシアルキル基；直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)-(C1～C6アルキル)基；直鎖又は分岐C1～C6ハロアルキル基；カルボキシル基又はその金属塩；直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)カルボニル基；ハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；例えば、直鎖又は分岐のモノ又はジ(C1～C6アルキル)アミノ基；直鎖又は分岐C1～C6アルキルカルボニルアミノ基；シアノ基；ホルミル基；直鎖又は分岐(C1～C6アルキル)カルボニル基等の置換基を有していても良い。〕等の基を有していても良い直鎖又は分岐C1～C6脂肪族カルボン酸アンモニウム塩；安息香酸、4-クロロ安息香酸、2-メチル安息香酸、4-アルコキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸等に代表される、直鎖又は分岐C1～C6アルキル基；ヒドロキシル基；直鎖又は分岐C1～C6アルコキシ基；直鎖又は分岐ヒドロキシ-C1～C6アルキル基；直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)-(C1～C6アルキル)基；カルボキシル基又はその金属塩；直鎖又は分岐(C1～C6アルコキシ)カルボニル基；ハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；直鎖又は分岐モノ又はジ(C1～C6アルキル)アミノ基；直鎖

又は分岐 (C 1 ~ C 6 アルキル) カルボニルアミノ基; シアノ基; ホルミル基; 直鎖又は分岐 (C 1 ~ C 6 アルキル) カルボニル基; フェニル基 [該フェニル基は、直鎖又は分岐 C 1 ~ C 6 アルキル基; ヒドロキシ基; 直鎖又は分岐 C 1 ~ C 6 アルコキシ基; 直鎖又は分岐 C 1 ~ C 6 ヒドロキシアルキル基; 直鎖又は分岐 (C 1 ~ C 6 アルコキシ) - (C 1 ~ C 6 アルキル) 基; 直鎖又は分岐 C 1 ~ C 6 ハロアルキル基; カルボキシ基又はその金属塩; 直鎖又は分岐 (C 1 ~ C 6 アルコキシ) カルボニル基; ハロゲン原子; ニトロ基; アミノ基; 例えば、直鎖又は分岐のモノ又はジ (C 1 ~ C 6 アルキル) アミノ基; 直鎖又は分岐 C 1 ~ C 6 アルキルカルボニルアミノ基; シアノ基; ホルミル基; 直鎖又は分岐 (C 1 ~ C 6 アルキル) カルボニル基等の置換基を有していても良い。] 等の基を有しても良い芳香族カルボン酸アンモニウム塩等を包含する、カルボン酸アンモニウム塩; 塩化アンモニウム、臭化アンモニウム等に代表されるハロゲン化水素酸アンモニウム塩; 硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム等に代表される鉱酸アンモニウム塩: メタンスルホン酸アンモニウム塩、エタンスルホン酸アンモニウム塩等の C 1 ~ C 6 アルキルスルホン酸アンモニウム塩や、パラトルエンスルホン酸アンモニウム塩、ベンゼンスルホン酸アンモニウム塩、2, 4-ジクロロベンゼンスルホン酸アンモニウム塩等の C 1 ~ C 6 アルキル基又はハロゲン原子で置換しても良いベンゼンスルホン酸アンモニウム塩等を例示できる。好ましくは、カルボン酸アンモニウム塩であり、更に好ましくは置換基を有していても良い直鎖又は分岐 C 1 ~ C 6 脂肪族カルボン酸アンモニウム塩であり、中でも酢酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウムが特に好ましい。

#### 【0052】

アンモニア又はアンモニウム塩の使用量としては、原料化合物に対して1当量以上であれば良いが、一般式(1)で表される原料化合物1モルに対して、通常1.0~5.0モル、好ましくは1.5~3.0モルの範囲であれば良い。

#### 【0053】

但し、一般式(1)で表される本願原料化合物が、複数の基-X (ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又はホルミル基)を有しており(即ち、本願原

料化合物が、一般式(1)中の $n$ が2~6である化合物や、基-Xが置換しているフェニル基をRとして有する化合物である場合、或いはこの両方が同時に成り立つ様な化合物である場合を意味する。) 、その全ての基-Xをニトリル基に変換したい場合には、上記の、アンモニア又はアンモニウム塩の使用モル比に、その置換基の総数を乗じたモル比のアンモニア又はアンモニウム塩を用いるのが好ましい。

#### 【0054】

アンモニア又はアンモニウム塩の替わりに、アミン類(一級アミン、二級アミン類、又は三級アミン)を用いることは、目的物の他に副生成物としてアミド化合物が生成したり、目的反応が円滑に進行せず目的物が全く得られない結果となる場合等があるので、望ましくない。

#### 【0055】

当反応は酸触媒を用いて行う。当反応に用いる酸触媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、フルオロ酢酸、乳酸、アミノ酸等のカルボン酸； $p$ -トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸に代表される有機酸；塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸；塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素-テトラヒドロフラン錯体( $\text{BF}_3\text{-THF}$ 錯体)、ポリリン酸等のルイス酸；その他、固体酸等を例示することができるが、好ましくは、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸を用いて行うのがよい。

#### 【0056】

当反応における酸触媒の使用量は、反応が充分に進行する量であれば何れでも良いが、一般式(1)で表される原料化合物1モルに対して0.01~100モル、好ましくは0.05~10モルの範囲を例示できる。しかし、酸触媒の使用量はこの例示範囲に限定されることなく、後記する溶媒をかねて大過剰量を使用することもできる。

#### 【0057】

当反応は、無溶媒でも充分行うことができるが、溶媒を用いて行うこともできる。当反応に用いる溶媒としては、反応を阻害しないしなものであれば良く、例えば、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸；水；トルエン、キシレン、クロ

ロベンゼン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化脂肪族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホリクトリアミド（HMPA）、プロピレンカーボネート等の非プロトン性極性溶媒類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒類；ペンタン、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類等が挙げられる。酸化剤の溶解性、反応性の観点から、好ましくは酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸もしくは水を用いるのが良く、カルボン酸を溶媒として用いるとこれが酸触媒を兼ねるので特に好ましい。溶媒は単独で、又は任意の混合割合の混合溶媒として用いることができる。

#### 【0058】

溶媒量としては、反応系の攪拌が十分にできる量であれば良いが、一般式（1）で表される原料化合物 1 モルに対して通常 0.05～101、好ましくは 0.5～21 の範囲であれば良い。溶媒の極性を余り低くしすぎることは、酸化剤の溶解度が減少するために反応が進みにくくなる場合があるので望ましくない。

#### 【0059】

当反応の反応温度は、50℃～使用する溶媒の還流温度、の範囲を例示できるが、好ましくは 70℃～使用する溶媒の還流温度、の範囲であり、副生物抑制の観点からは、特に 70℃～100℃の範囲が好ましい。

#### 【0060】

当反応を、高い温度条件下で実施すると、反応スケールにもよるが、反応の急激な進行に伴って激しい発熱が生じる場合があるため、注意深く低めの温度条件を設定したり、本願原料化合物を滴下することにより反応系に加える等の手法を採用することが有利な場合がある。

#### 【0061】

当反応の反応時間は特に制限されないが、副生物抑制の観点等から、好ましくは 1 時間～30 時間がよい。

#### 【0062】

当反応によれば、特別な反応装置あるいは大過剰の酸化剤や大過剰の窒素源を

用いることなく、穏やかな条件下で高選択的に、一般式(3)で表される芳香族ニトリル化合物が生成する。得られる一般式(3)で表される芳香族ニトリル化合物は、医薬等の中間原料として有用な化合物である。

#### 【0063】

##### 【発明の効果】

本発明方法により、芳香族アルデヒド化合物の新規な工業的製造法が提供される。本発明方法によれば、原料として、入手容易な一般式(1)で表されるベンジルアルコール化合物、ベンジリエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物のうちいずれか一種あるいはこれらの混合物を任意に選択して用いることが可能であるので、一般式(3)で表される芳香族ニトリル化合物の製造における原料選択の範囲が極めて広いと云う利点を有する。

#### 【0064】

しかも本発明方法においては、例えば対応する塩素化トルエン混合物を加水分解する方法などによって得られる、本願原料化合物の混合物(対応するベンジルアルコール化合物、ベンジリエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物の混合物)を、精製すること無くそのまま原料として使用できるので、一般式(3)で表される芳香族ニトリル化合物の工業的規模での製造において、原料化合物の選択・調製が極めて簡便且つ安価に行えると云う利点を有する。

#### 【0065】

また、特殊な反応装置あるいは高価な触媒もしくは遷移金属を用いることなく、穏やかな条件下で目的とする芳香族ニトリル化合物を高選択的に、しかも簡便な操作で目的とする芳香族ニトリル化合物を製造できる。更に、本発明方法では触媒もしくは遷移金属に由来する有害な廃棄物も出ないので廃棄物処理が容易で環境にも優しく、総合的に見ても本発明方法は工業的な利用価値が高い。

#### 【0066】

##### 【実施例】

次に、実施例を挙げて本発明化合物の製造方法を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 【0067】

**実施例 1 : p-クロロベンゾニトリルの製造**

マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた 50 ml の三口フラスコに、p-クロロベンズアルデヒド 5.62 g (40 mmol)、臭素酸ナトリウム 2.2 g (14.85 mmol)、酢酸 10 ml (174 mmol)、25% アンモニア水 3 g (44 mmol) を加え、105℃で、4 時間攪拌した。反応の進行に伴って少量の臭素が生成した。反応液に水 30 ml、酢酸エチル 50 ml を加え、さらに注意深く 23% 水酸化ナトリウム水溶液を pH>11 となるまで加えた。この溶液を分液し、水相をさらに酢酸エチル 30 ml で抽出した。酢酸エチル相を併せ、水、次いで飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下酢酸エチルを留去した。p-クロロベンゾニトリルの白色結晶 5.3 g を得た。この結晶中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比で p-クロロベンゾニトリル>99.9%、収率 96.3% であった。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にて p-クロロベンゾニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 137$  を確認した。

**【0068】****実施例 2 : ベンゾニトリルの製造**

マグネットスターラー、還流冷却器を備えた 15 ml の試験管型反応器に、ベンジルアルコール 0.43 g (4 mmol)、臭素酸ナトリウム 0.4 g (2.7 mmol)、酢酸 2 ml (34.8 mmol)、25% アンモニア水 0.4 g (5.9 mmol) を加え、90℃で 15 時間攪拌した。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比でベンゾニトリル>99.9% であった。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にてベンゾニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 103$  を確認した。

**【0069】****実施例 3 : ベンゾニトリルの製造**

ベンジルアルコールに替えてベンズアルデヒド 0.42 g (4 mmol)、臭素酸ナトリウム 0.2 g (1.35 mmol) を用いたほかは実施例 2 と同様に行った。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比でベンゾニトリル>99.9% であった。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にて



ベンゾニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 103$  を確認した。

【0070】

実施例 4: p-ニトロベンゾニトリルの製造

ベンズアルデヒドに替えて p-ニトロベンズアルデヒド 0.6 g (4 mmol)、25%アンモニア水 0.31 g (4.6 mmol) を用いたほかは実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比で p-ニトロベンゾニトリル > 99.9% であった。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にて p-ニトロベンゾニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 148$  を確認した。

【0071】

実施例 5: o-フルオロベンゾニトリルの製造

p-ニトロベンズアルデヒドに替えて o-フルオロベンズアルデヒド 0.42 g (4 mmol) を用いたほかは実施例 4 と同様に行った。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比で o-フルオロベンゾニトリル > 99.9% であった。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にて o-フルオロベンゾニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 121$  を確認した。

【0072】

実施例 6: p-メチルベンゾニトリルの製造

p-ニトロベンズアルデヒドに替えて p-メチルベンズアルデヒド 0.42 g (4 mmol) を用いたほかは実施例 4 と同様に行った。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比で p-メチルベンゾニトリル 97.8%、p-メチルベンズアルデヒド 2.2% であった。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にて p-メチルベンゾニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 117$  を確認した。

【0073】

実施例 7: p-クロロベンゾニトリルの製造

p-ニトロベンズアルデヒドに替えて p-クロロベンジルメチルエーテル 0.31 g (2 mmol)、25%アンモニア水 0.31 g (4.6 mmol) を用いたほかは実施例 2 と同様に行った。この時の反応液中の成分はガスクロマトグ

ラフィーの面積比で p-クロロベンゾニトリル 94.0%、p-クロロベンジルメチルエーテル 2.3%、p-クロロ安息香酸メチル 3.7%であった。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にて p-クロロベンゾニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 137$  を確認した。

#### 【0074】

実施例 8：原料化合物として混合物を用いたベンゾニトリルの製造

マグネットスターラー、還流冷却器を備えた 15 ml の試験管型反応器に、ベンジルアルコール 0.11 g (1 mmol)、ベンズアルデヒド 0.11 g (1 mmol)、ベンジルアミン 0.11 g (1 mmol)、臭素酸ナトリウム 0.26 g (1.7 mmol)、酢酸 1 ml (17.4 mmol)、25%アンモニア水 0.31 g (4.6 mmol) を加え、90℃で2時間攪拌した。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比でベンゾニトリル 93.0%であった。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にてベンゾニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 103$  を確認した。

#### 【0075】

実施例 9：ベンゾニトリルの製造

臭素酸ナトリウムに替えて亜臭素酸ナトリウム 0.27 g (2 mmol) を用いたほかは実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比でベンゾニトリル 79.0%、ベンズアルデヒド 17.3%であった。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にてベンゾニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 103$  を確認した。

#### 【0076】

実施例 10：ベンゾニトリルの製造

臭素酸ナトリウムに替えて臭素酸カリウム 0.23 g (1.35 mmol) を用いたほかは実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比でベンゾニトリル 88.2%、ベンズアルデヒド 7.4%であった。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にてベンゾニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 103$  を確認した。

#### 【0077】

## 実施例 11: ベンゾニトリルの製造

酢酸に替えてプロピオン酸 2 ml (26.8 mmol) を用いたほかは実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比でベンゾニトリル 92.1%、ベンズアルデヒド 6.4% であった。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にてベンゾニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 103$  を確認した。

【0078】

## 実施例 12: ベンゾニトリルの製造

酢酸に替えて n-ブタン酸 2 ml (21.9 mmol) を用いたほかは実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比でベンゾニトリル 92.8%、ベンズアルデヒド 7.2% であった。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にてベンゾニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 103$  を確認した。

## 実施例 13: p-シアノベンゾニトリルの製造

ベンズアルデヒドに替えて p-キシリレングリコール 0.28 g (2 mmol)、臭素酸ナトリウム 0.4 g (2.7 mmol) を用いたほかは実施例 4 と同様に行った。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比で p-シアノベンゾニトリル 93.5% であった。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にて p-シアノベンゾニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 128$  を確認した。

【0079】

## 実施例 14: 原料化合物として混合物を用いたベンゾニトリルの製造

マグネットスターラー、還流冷却器を備えた 15 ml の試験管型反応器に、ベンジルアルコール 0.22 g (2 mmol)、ベンズアルデヒド 0.21 g (2 mmol)、臭素酸ナトリウム 0.30 g (2 mmol)、酢酸 2 ml (34.8 mmol)、25% アンモニア水 0.4 g (5.9 mmol) を加え、90℃ で 3 時間攪拌した。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比でベンゾニトリルが 94.6% 生成しており、ベンズアルデヒドは 4.4% 残っていた。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にてベンゾニトリルの分子

イオンピーク  $[M^+] = 103$  を確認した。

#### 【0080】

実施例 15：原料化合物として混合物を用いた p-クロロベンズニトリルの製造  
マグネットスターラー、還流冷却器を備えた 15 ml の試験管型反応器に、p-クロロベンジルメチルエーテル 0.31 g (2 mmol)、p-クロロベンズアルデヒド 0.31 g (2.2 mmol)、臭素酸ナトリウム 0.33 g (2.2 mmol)、酢酸 2 ml (34.8 mmol)、25% アンモニア水 0.4 g (5.9 mmol) を加え、90℃で4時間攪拌した。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比で p-クロロベンズニトリルが 94.7% 生成しており、p-クロロベンジルメチルエーテルが 4.1% 残っていた。ガスマスクロマトグラフィー (GC-MS) にて p-クロロベンズニトリルの分子イオンピーク  $[M^+] = 137$  を確認した。

#### 【0081】

比較例 1：酸触媒非存在下でのベンズニトリルの製造

酢酸 2 ml に替えてプロピレンカーボネート 2 ml、臭素酸ナトリウム 0.2 g (1.35 mmol)、25% アンモニア水 0.31 g (4.6 mmol) を用いたほかは実施例 2 と同様に行った。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比で原料のベンズアルデヒド 98.7% が残存しており、目的のベンズニトリルの生成は殆ど進行していなかった。

#### 【0082】

比較例 2：塩素酸ナトリウムを用いたベンズニトリルの製造

臭素酸ナトリウムに替えて塩素酸ナトリウム 0.14 g (1.35 mmol)、25% アンモニア水 0.31 g (4.6 mmol) を用いたほかは実施例 2 と同様に行った。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比で、原料のベンズアルデヒドが 100% 残存しており、目的のベンズニトリルは生成していなかった。

#### 【0083】

比較例 3：メチルアミンを用いたベンズニトリルの製造

25% アンモニア水に替えて 40% メチルアミン 0.35 g (4.5 mmol)

）を用いたほかは実施例 2 と同様に行った。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比で目的のベンゾニトリル 12.4%、副生物の N-メチルベンズアミド 32.1%、原料ベンズアルデヒド 45.7%であった。

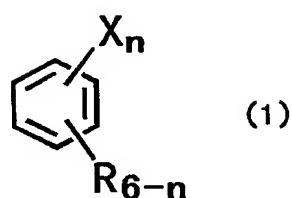
## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 特殊な反応装置や反応剤を必要としない、穏やかな条件下での、新しいベンジルアルコール化合物、ベンジルエーテル化合物又はベンズアルデヒド化合物のうちいずれか一種、あるいはこれらの混合物を酸化して、簡便に対応する芳香族ニトリル化合物を製造する方法の提供。

## 【解決手段】 一般式 (1)

## 【化1】



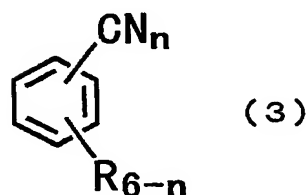
(式中、Xはヒドロキシメチル基、ホルミル基等を示し、nは1～6の整数を示し、Rは独立して、水素原子、アルキル基等を示す。) で表されるベンジルアルコール化合物、ベンジルエーテル化合物もしくはベンズアルデヒド化合物のうちいずれか一種あるいはこれらの混合物と、一般式 (2)

## 【化2】

**MBrO<sub>m</sub>** (2)

(式中、Mは水素原子又は金属原子を示し、mは1～3の整数を示す。) で表される臭素酸化物とを、酸触媒および当量以上のアンモニア存在下で反応させる事の特徴とする、一般式 (3)

## 【化3】



(式中、前記と同じ意味を示す。) で表される芳香族ニトリル化合物の製造方法

。

【効果】 原料として、入手容易な一般式 (1) で表される化合物のうちいずれか

一種あるいはこれらの混合物を任意に選択して用いることが可能であるので、原料選択の範囲が極めて広く、しかも、例えば対応する塩素化トルエン混合物の加水分解する方法などによって得られる原料化合物の混合物を、精製すること無くそのまま原料として使用でき、また、特殊な反応装置あるいは高価な触媒もしくは遷移金属を用いることなく、穏やかな条件下で目的とする芳香族ニトリル化合物を高選択的に、しかも簡便な操作で目的とする芳香族ニトリル化合物を製造できる。更に、本発明方法では触媒もしくは遷移金属に由来する有害な廃棄物も出ないので廃棄物処理が容易で環境にも優しく、総合的に見ても本発明方法は工業的な利用価値が高い。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号

特願 2002-305742

受付番号

50201580269

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成14年10月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年10月21日

次頁無



特願 2 0 0 2 - 3 0 5 7 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 0 2 0 4 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都台東区池之端 1 丁目 4 番 2 6 号

氏 名

イハラケミカル工業株式会社